

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-329861

(43)Date of publication of application : 29.11.1994

(51)Int.CI.

C08L 27/12
C08K 5/14
C08L 27/10
C08L 29/10
// C08F259/08

(21)Application number : 05-140068

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 19.05.1993

(72)Inventor : KANEKO TAKEO
SUGITANI KAZUTOSHI
SAITO MASAYUKI
HIRAI HIROYUKI

(54) FLUORINE-CONTAINING RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition which gives vulcanized products of high resistance to engine oil containing amine additives and excellent low-temperature properties by using two kinds of fluorine rubber, an organic peroxide and an unsaturated polyfunctional compound.

CONSTITUTION: The objective composition comprises (A) a fluorine rubber prepared by copolymerization of vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene and propylene, (B) another fluorine rubber prepared by copolymerization of a I or Br-containing monomer such as 4-bromo-3,3,4,4-tetrafluorobutene-1, perfluoroalkyl vinyl ether and a fluorine-containing unsaturated monomer such as vinyl fluoride, (C) an organic peracid such as benzoyl peroxide, and (D) an unsaturated polyfunctional compound, preferably triallyl cyanurate. It is preferred that the components A and B are used at an (95-10)/(5-90) A/B weight ratio and components C and D are used in amounts of 0.5 to 5 pts.wt. and 1 to 10 pts.wt., based on the total 100 pts.wt. of components A and B, respectively.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-329861

(43)公開日 平成6年(1994)11月29日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 27/12	L G G			
C 08 K 5/14	K J J			
C 08 L 27/10	L F X			
29/10	L G Z			
// C 08 F 259/08	M Q J			

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平5-140068

(22)出願日 平成5年(1993)5月19日

(71)出願人 000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(72)発明者 金子 武夫
神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2
旭硝子株式会社玉川分室内
(72)発明者 杉谷 和俊
神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2
旭硝子株式会社玉川分室内
(72)発明者 齊藤 正幸
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内
(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 含フッ素ゴム組成物

(57)【要約】

【構成】 フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびプロピレンを共重合して得られるフッ素ゴム、ヨウ素または臭素を含有する単量体、バーフルオロアルキルビニルエーテルおよび少なくとも1種のフッ素含有の不飽和単量体を共重合して得られるフッ素ゴム、有機過酸化物および不飽和多官能性化合物からなる含フッ素ゴム組成物。

【効果】 アミン系の添加剤等が配合された耐熱性の良好なエンジンオイルに対しても優れた性能を有し、さらに低温特性も良好な加硫物を与える。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびブロビン、を共重合して得られる含フッ素ゴム。

(B) ヨウ素または臭素を含有する单量体、トキシカルオキシド成形性樹脂、不溶性小分子と種の含フッ素含有の不饱和单量体を共重合して得られる含フッ素ゴム。

(C) 有機過酸化物。

(D) 不飽和多官能性化合物、からなる含フッ素ゴム組成物。

【請求項2】 (A) 成分が主鎖に炭素-炭素不飽和二重結合を有する請求項1記載の含フッ素ゴム組成物。

【請求項3】 (E) 価の金属水酸化物および1価の金属酸化物が心選別されるりなしとも1種および

(F) 有機半導体化合物を配合してなる請求項1記載の含フッ素ゴム組成物。

【請求項4】 (F) 成分が一般式R₁-R₂-R₃-N-R₄S(OR₅)₂ (R₁、R₂、R₃、R₄は同一または異なる炭素数1～20の置換または非置換の1価の脂肪族炭化水素基)で示される有機4級アミン半導体である請求項3記載の含フッ素ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機過酸化物加硫可能な含フッ素ゴム組成物に関するものである。特に、耐熱性に優れた含フッ素ゴム組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 自動車の高級化に伴い、そこで用いられるエンジン付近の耐熱性はアミノ系の老化防止剤等を添加することによりますます向上した。従来のフッ化ビニリデンおよびトキシカルオキシド成形性樹脂を共重合して得られる含フッ素ゴムがフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびブロビンの組合せである。

【0003】一方、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびブロビンを共重合して得られる含フッ素ゴムは、他の含フッ素ゴムと比較して、抗着色剤等を含有する耐熱性の優れたエラストマーに対しても優れた性能を有することが知られているが低温特性が不充分であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は前述の問題点を解決すべくなされたものであり、アミノ系の添加剤等が配合された耐熱性の良好なエラストマーに対しても優れた性能を有し、さらに低温特性も良好な含フッ素ゴム材料を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 すなわち、上記課題は (A) フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびブロビン、を共重合して得られる含フッ素ゴム。

(B) ヨウ素または臭素を含有する单量体、トキシカルオキシド成形性樹脂、不溶性小分子と種の含フッ素含有の不饱和单量体を共重合して得られる含フッ素ゴム。(C) 有機過酸化物、(D) 不飽和多官能性化合物が心選別されるりなしとも1種の含フッ素ゴム。

【0006】 本発明に用いられる (A) 成分のフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびブロビンを共重合して得られる含フッ素ゴムは、その共重合割合がそれぞれ2～90モル%、5～65モル%、および5～50モル%の範囲であり、好ましくは2～65モル%，20～60モル%，および78.0～45モル%の範囲である。

【0007】 (A) 成分の含フッ素ゴムの製造には、塊状重合、懸滴重合、乳化重合、溶液重合など各種重合方式の採用が可能であり、(A) カル開始剤を使用する触媒重合法、電離性放射重合法、シロ・クス系重合法などが適宜採用される。

【0008】 また、(A) 成分の含フッ素ゴムの有機過酸化物による加硫を容易にするために加硫部位としてポリマーの主鎖に脱フッ化水素により炭素-炭素二重結合を導入したり、ヨウ素または臭素含有のモノマーを共重合させてもよい。また、(A) 成分には、通常有機過酸化物加硫用に行われる上記の加硫部位が導入されていないとも、良好な加硫特性が得られ、良好な物性を有する加硫物を得ることができる。その際には、(E) 成分および(F) 成分を添加することが必要である。

【0009】 本発明に用いられる (B) 成分の含フッ素ゴムは有機過酸化物加硫用の加硫部位となるヨウ素または臭素を含有する单量体、トキシカルオキシド成形性樹脂をそれぞれ0.1～1.0モル%，1.2～5.0モル%および5.0～8.7.9モル%の割合で共重合することにより得られるものである。

【0010】 ここで、含フッ素含有の不饱和单量体としてはフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、トリセオキシドブロビン、フッ化ビニル、クロロトリフルオロエチレン等が単独で、または2種以上の混合物として用いられる。

【0011】 (B) 成分の含フッ素ゴムの製造においては、(A) 成分と同様の方法が採用される。(A) 成分と(B) 成分との混合割合は、要求される特性により適宜決定されるものであるが、おおよそ5～10%，5～9% (重歛比) の範囲である。

【0012】 本発明に用いられる (C) 成分の有機過酸化物は、加硫剤として用いられ、(C) ○結合をもつ有機化合物であり、アキシカルボン酸、アカルボン酸、アカルボン酸のオキサイド、アカルボン酸のオキサイド、アカルボン酸のオキサイド。

クチウ、ジメチロジメチキサリドなどが採用される。【0013】それらを具体的に例示すれば、(A)イソブチルキサリド、ジメチルセバキサリド、ジエチルセバキサリド、ジメチルセバキサリド、ジエチルセバキサリド、ジメチルセバキサリド、ジエチルセバキサリド、ジメチルセバキサリド、ジエチルセバキサリド、ジメチルセバキサリド、ジエチルセバキサリド、ジメチルセバキサリド、ジエチルセバキサリドなどが挙げられる。

【0014】これら有機過酸化物の使用量は、(A)成分および(B)成分の合計100重量部当たり0.1～1.0重量部、好ましくは0.5～5重量部の範囲である。本発明で用いられる(A)成分の不飽和多官能性化合物は加硫助剤として用いられ、多アリル化合物、メタクリル酸化合物、ヒドロ化合物、ジメチルアミドなどが挙げられる。なかでもメタクリル酸アリル、アリルアミド、トリアリルアミド、トリメチロジメチルアリルジメチルアクリレート等が好ましい。これらの不飽和多官能性化合物の使用量は、(A)成分および(B)成分の合計100重量部当たり0.5～2.0重量部、好ましくは1～1.0重量部の範囲である。

【0015】また、前述のように、本発明の組成物において、(A)成分が通常有機過酸化物加硫用に行われる加硫部位が導入されていない実質的に主鎖が飽和の状態で、かく(A)成分と(B)成分の合計に占める(A)成分の割合が7.0重量部以上の場合は、(E)成分の2価の金属水酸化物および2価の金属酸化物から選ばれる少なくとも1種、および(B)成分の有機オム化合物が配合されていることが重要である。

【0016】(E)成分および(F)成分が配合されていることにより、(A)成分の含有率が高められても、有機過酸化物により優れた物性を示す加硫物が得られるものである。(E)成分の2価の金属水酸化物または2価の金属酸化物としては、セグメントカルボン酸、鉄、亜鉛等の水酸化物および酸化物が挙げられる。これら金属水酸化物、酸化物の使用量は(A)成分および(B)成分の合計100重量部当たり1～2.0重量部、好ましくは2～1.0重量部の範囲である。

【0017】(E)成分の有機オム化合物は、加硫時に含む一羣の水酸化物の脱水反応を促進し、加硫を円滑に行われしめるものであり、特に炭素数1～2の脂肪族4級アルコールは硫酸水素塩が好ましく用いられる。

【0018】これらの有機オム化合物としては、硫酸水素ナトリウム、モニウム、硫酸水素ナトリウムカルボン酸、モニウム、硫酸水素ナトリウムカルボン酸、モニウム、硫酸水素ナトリウムカルボン酸、モニウム、硫酸水素ナトリウムカルボン酸等が例示される。

ジメチロジメチキサリド、8-メチルジメチルセバキサリド、ジメチルセバキサリド、ジエチルセバキサリド、8-メチルジメチルセバキサリド、8-メチルジメチルセバキサリド、モニウムカルボン酸モニウムカルボナト、モニウムカルボン酸モニウムカルボナト等が例示される。

【0019】これら有機オム化合物の使用量は、(A)成分および(B)成分の合計100重量部に対して通常0.3～5重量部、好ましくは0.5～3重量部を使用する。0.3重量部以下では充分な加硫密度および加硫物性が得られない、また5重量部以上ではスコーチ現象等の成形加工性に悪影響をおよぼすとともに耐薬品性等の加硫物の特性を低下させる。

【0020】本発明の組成物には、加硫ゴムの製造に際して通常使用されるカーバイドクラッカー、マイクロリカーカー、タルクのときき補強剤、その他の充填剤、顔料、酸化防止剤、安定剤、加工助剤、内部離型剤などを添加、配合してもよい。

【0021】本発明の組成物の製造に際しては、含フッ素ゴム、有機過酸化物、不飽和多官能性化合物、および必要に応じてその他の添加剤を充分均一に混合することが望ましい。かかる混合は、通常より通常使用されているゴム混練用ローラー、ローラーまたはノック、ミキサー等によって行われ得る。混合時の作業条件は特に限定されないが、通常は30～80℃程度の温度で約1.0～6.0分間混練することによって、希釈配合物を含フッ素ゴム中に充分分散混合し得る。

【0022】また、かかる希釈配合物を適当に溶媒中に溶解分散し、懸濁溶液としても可能である。さらに、混合を最初から媒体中で行ういわゆるウェット混合も可能である。このような場合には、ローラー、ボールミル、ホモジナイザー等の混合機を用いることによって溶液体の配合物が得られる。また、有機オム化合物の混合に際しては、含フッ素ゴム製造後の水性分散液の状態で混合することにより、より効果的に分散され得る。なお、混合時の作業条件や操作は、使用原料および配合物の種類や目的に応じて最適条件を選定して行うのが望ましい。

【0023】本発明の組成物は、通常の金型成形の他、押出し、トランクチャー、カレンダー、ロールローター等は密り、含浸等の連続成形加工法により、ラミネート、ペーパード、ドライカーペット、アクリル、チャコスル、帆布、麻布板等ときき成形物などに成形加工され得るものであり、その他各種成形加工法によつて異形品、特殊成形品例えばカーブ状等になどにも成形加工され得るものである。このように成形加工された本発明の組成物は、後述のごとき加硫手段によって加硫物にされ得る。かくして、本発明の組成物から加硫ゴム製品が得られるものである。

【0024】本発明において、加硫を行際の操作は、

従来より通常使用されている操作を採用し得る。例えば、成形型中で加圧しながら加熱する操作が採用され、また押し出し、カレンダー、ローラーなどで成形した後、加熱炉中または蒸気釜中で加熱する操作が採用され得る。

【0025】加硫時の作業条件などは、使用原料や配合に応じて最適条件を選定して行うのが望ましいが、加硫温度は通常100～400°C程度であり、また、加熱時間は特に限定されないが、有機過酸化物の種類や加硫温度に応じて数秒～数時間の範囲で選定される。なお、得られる加硫物の再加熱処理も採用可能であり、物理的性質の向上に役立つものである。例文は、150～250°C温度で、0.5～2.5時間程度の再加熱処理が採用され得るなどである。

【0026】

【実施例】

(合成例1) 乳化重合法によりアクリル化ビニリデン・テトラフルオロエチレン・イソロジレンの各単位の共重合割合が3.5/4.0/2.5(モル比)である共重合体を3.0重量%含有するラテックスを製造した。このラテックスを凝集し、洗浄、乾燥することにより白色の含フッ素ゴムを得た。これを含フッ素ゴム-1として以下で用いた。

【0027】(合成例2) 合成例1で得られたラテックスをアラブ・ミルアンモニウムプロマイドおよびKOH

の存在下に80°Cで1時間熟処理し、これを洗浄、乾燥することにより主鎖に二重結合が導入された褐色の含フッ素ゴムを得た。これを含フッ素ゴム-2として以下で用いた。

【0028】(合成例3) 乳化重合法によりアクリル化ビニリデン・テトラフルオロエチレン・パーカルオロメチルビニルエーテル/4-ブロモ-3,3,4,4-テトラフルオロブチル-1の各単位の共重合割合が5.8/2.3/1.8(モル比)である共重合体を3.0重量%含有するラテックスを製造した。このラテックスを凝集し、洗浄、乾燥することにより白色の含フッ素ゴムを得た。これを含フッ素ゴム-3として以下で用いた。

【0029】(実施例1～4、比較例1～2) 表1に示す組成に従い、各種の配合材料を2ロールで均一に混合してゴム組成物を得た。それらを170°Cで10分間アレス加硫した後、オーブン中で230°Cで2.4時間2次加硫した。得られた加硫物をJIS K6301に従い、常態物性および耐油性を測定した。結果を表1に示す。表1中、「実」は実施例を、「比」は比較例を示す。

【0030】

【表1】

	実1	実2	実3	実4	比1	比2
含フッ素ゴム-1	70	50	30			
含フッ素ゴム-2				50	100	
含フッ素ゴム-3	30	50	70	50		100
MTカーボン	30	30	30	30	30	30
バーカドックス14 *1	1	1	1	1	1	1
トリアリルイソシアヌレート	3	3	3	3	3	4
キヨーワマグ150 *2	3	3	3	3	3	
カルピット *3			3	3		4
TBAHS *4		1	1			
DBU *5			1			
常態物性						
硬さ JIS-A	72	70	70	70	73	69
100%モジュラス Pa	6.8	7.1	7.1	7.0	6.7	7.2
引張り強さ MPa	16.4	17.5	18.0	18.0	16.5	18.5
伸び (%)	200	190	190	180	190	185
耐油性 *6						
硬さ変化	-1	0	+1	-1	-3	+2
引張り強さ						
変化率 (%)	-20	-22	-30	-22	-18	-45
伸び変化率 (%)	-18	-21	-30	-22	-16	-44
低温特性						
TR-10 (°C)	-14	-19	-24	-19	-8	-29

【0031】*1: 有機過酸化物(日本油脂製)

*2: 酸化マグネシウム(協和化学工業製)

*3: 水酸化カルシウム(近江化学製)

*4: 硫酸水素ナトリウムモニウム

*5: 8-ヘンガル-1, 8-ジアザビシクロ(5, 4,

0)-7-ウニセニウム・p-トルエンスルホン酸塩

*6: トヨタモーター オイル キャッスルクリーンSG,

175°C, 7011r

【0032】

【発明の効果】本発明は、アミン系の添加剤等が配合された耐熱性の良好な加硫物を与えるエンジンオイルに対しても優れた性能を有し、さらに低温特性も良好な含フッ素ゴム組成物を提供するものであり、得られた加硫物はその優れた加硫物性に基づき、自動車のラジエーター、エンジン回りのOーリング、ガスケット、シール材、ダイヤフラム、チューブ、ホース等、食品プラントや化学プラント等の同様の部品等の広範囲の用途において極めて有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 幸井 浩之

千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式
会社千葉工場内